

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345055
(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.CI. C08L101/16
C08G 18/30
C08G 81/00
C08J 3/03
C08J 3/075
C09D 5/00
C09D201/00

(21)Application number : 11-157514 (71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE
(22)Date of filing : 04.06.1999 (72)Inventor : KAWAMO TETSUJI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition having an increased curing rate, depth durability, and storage stability by including a functional group-containing compound with a mixture of a polymer having a specified phase transition temperature with water.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing 100 pts.wt. compound having at least two functional groups which cure the compound when reacted with water with 0.01–20 pts.wt. mixture of 95–30 wt.% polymer having a lower limit critical consolute temperature in a mixed system with water and a phase transition temperature of 0–100° C with 5–70 wt.% water. The composition may contain a hydrolyzable latent curing agent and a compound having at least two functional groups reactive with the latent curing agent in the molecule. It is cured by heating it at least once to a temperature not lower than the lower limit critical consolute temperature of the mixture of the polymer having a lower limit critical consolute temperature in a mixed system with water and a phase transition temperature of 0–100° C with water.

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hardenability resin constituent containing the compound and mixture which are shown below at least;

a) Mixture of the polymer whose phase transition temperature it has minimum critical solution temperature in mixed stock with the compound and b water which have in intramolecular two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with moisture, and is 0 degrees C or more less than 100 degrees C, and water.

[Claim 2] Hardenability resin constituent which contains the following component at least;

c) The compound which has in intramolecular two or more functional groups to which it has minimum critical solution temperature in mixed stock with the latency curing agent of hydrolysis nature, and b water, and phase transition temperature can react with the mixture 0 degrees C or more of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water, and the latency curing agent of d hydrolysis nature.

[Claim 3] Hardenability resin constituent which contains the following component at least;

a) The mixture of the polymer and water whose phase transition temperature it has minimum critical solution temperature in mixed stock with at least one and b water which are chosen from the group which consists of a compound which has in intramolecular two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with moisture, and the latency curing agent of d hydrolysis nature and the compound which has in intramolecular two or more functional groups which can react, and is 0 degrees C or more less than 100 degrees C, the latency curing agent of c hydrolysis nature.

[Claim 4] The hardenability resin constituent according to claim 1 or 3 which is at least one chosen from the group which the functional group in which the compound which it has two or more pieces in intramolecular has the functional group which stiffens a compound by the reaction with said a moisture becomes from an isocyanate radical and a reactant silyl radical.

[Claim 5] The hardenability resin constituent according to claim 1 to 4 whose polymer which has minimum critical solution temperature in mixed stock with said b water and, by which phase transition temperature is contained in 0-degree-C or more mixture of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water is a polyacrylamide derivative.

[Claim 6] The hardenability resin constituent according to claim 2 to 5 which is at least one as which the latency curing agent of said c hydrolysis nature is chosen from ketimine, aldimine, enamine, and the group which it becomes from oxazolidine.

[Claim 7] The hardenability resin constituent according to claim 2 to 6 which is at least one chosen from the group which the functional group in which the compound which it has two or more pieces in intramolecular has the latency curing agent of said d hydrolysis nature and the functional group which can react becomes from an epoxy group, an isocyanate radical, and an acrylic radical.

[Claim 8] The hardenability resin constituent according to claim 1 to 7 currently held on the surface of the inorganic bulking agent when it has minimum critical solution temperature in mixed stock with said b water and the mixture of the polymer and water whose phase transition temperature is 0 degrees C or more less than 100 degrees C carries out surface treatment of

the inorganic bulking agent with this mixture.

[Claim 9] The hardening approach of a hardenability resin constituent according to claim 1 to 8 of having the process which has minimum critical solution temperature in mixed stock with said b water, and is heated more than the minimum critical solution temperature of the mixture of the polymer whose phase transition temperature is 0 degrees C or more less than 100 degrees C, and water once [at least].

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] About a hardenability resin constituent, in detail, this invention is excellent in deep part hardenability, and relates to the hardenability resin constituent of a moisture hardening mold with a big cure rate, and the hardenability resin constituent hardened with the latency curing agent of hydrolysis nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although moisture hardenability resin is resin which can be hardened under existence of water, such as moisture in atmospheric air, or existence of the latency curing agent activated by existence of water, since a hardening reaction occurs from the moisture from atmospheric air, and the resin front face which is easy to react, if coating thickness enlarges, it requires time amount for water reaching a resin deep part, consequently has the problem that where of hardening of a resin deep part becomes slow. Moreover, when the 1 liquid type resin constituent which contains the latency curing agent of hydrolysis nature as a curing agent also enlarges coating thickness, decomposition by the water of a latency curing agent does not progress easily in a resin constituent deep part, but it has the problem that hardening of a resin constituent deep part becomes slow. Especially, in the dry environments, such as winter, hardening of the deep part of these resin constituents becomes very slow.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the hardenability resin constituent which was excellent in deep part hardenability, and whose cure rate's was quick and was excellent in storage stability.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention offers the hardenability resin constituent containing the compound and mixture which are shown below at least.;

a) Mixture of the polymer whose phase transition temperature it has minimum critical solution temperature in mixed stock with the compound and b water which have in intramolecular two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with moisture, and is 0 degrees C or more less than 100 degrees C, and water.

[0005] Moreover, this invention offers the hardenability resin constituent which contains the following component at least.;

c) The compound which has in intramolecular two or more functional groups to which it has minimum critical solution temperature in mixed stock with the latency curing agent of hydrolysis nature, and b water, and phase transition temperature can react with the mixture 0 degrees C or more of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water, and the latency curing agent of d hydrolysis nature.

[0006] Furthermore, this invention offers the hardenability resin constituent which contains the following component at least.;

a) The mixture of the polymer whose phase transition temperature it has minimum critical solution temperature in mixed stock with at least 1b water chosen from the group which consists of a compound which has in intramolecular two or more functional groups which stiffen a

compound by the reaction with moisture, and the latency curing agent of d hydrolysis nature and the compound which has in intramolecular two or more functional groups which can react, and is 0 degrees C or more less than 100 degrees C, and water, the latency curing agent of c hydrolysis nature.

[0007] It is desirable that it is at least one chosen from the group which the functional group in which the compound which it has two or more pieces in intramolecular has the functional group which stiffens a compound by the reaction with said a moisture becomes from an isocyanate radical and a reactant silyl radical.

[0008] It is desirable that the polymer by which phase transition temperature is contained in 0-degree-C or more mixture of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water by having minimum critical solution temperature in mixed stock with said b water is a polyacrylamide derivative.

[0009] It is desirable that it is at least one chosen from the group which the latency curing agent of said c hydrolysis nature becomes from ketimine, aldimine, enamine, and oxazolidine.

[0010] It is desirable that it is at least one chosen from the group which the functional group in which the compound which it has two or more pieces in intramolecular has the latency curing agent of said d hydrolysis nature and the functional group which can react becomes from an epoxy group, an isocyanate radical, and an acrylic radical.

[0011] When it has minimum critical solution temperature in mixed stock with said b water and mixture with water carries out surface treatment of the inorganic bulking agent to the polymer whose phase transition temperature is 0 degrees C or more less than 100 degrees C with this mixture, it is desirable to be held on the surface of an inorganic bulking agent.

[0012] Furthermore, the hardening approach of said hardenability resin constituent of having the process which this invention has minimum critical solution temperature in mixed stock with said b water, and is heated more than the minimum critical solution temperature of the compound of the polymer and water whose phase transition temperature is 0 degrees C or more less than 100 degrees C once [at least] is offered.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. As mentioned above, although moisture hardenability resin is resin which can be hardened under existence of water, such as moisture in atmospheric air, or existence of the latency curing agent activated by existence of water, it has the problem that the hardenability of the resin deep part which requires time amount for the moisture from atmospheric air reaching is not good. On the other hand, the high molecular compound in which the behavior to water has with temperature the property to change reversibly attracts attention in recent years as a temperature-sensitive protection-from-light agent, a temperature-sensitive thickener, a resist, a sea antifouling ingredient, an artificial muscle, a drug delivery system ingredient, etc. For example, absorptivity is shown below in a certain temperature, and emitting water is known for the water solution of N-permutation acrylamide derivative at temperature higher than it (reference, such as JP,11-35641,A). Moreover, it is known that the so-called thermosensitive water solubility-water-insoluble nature reversible change which will become insoluble in water if a certain kind of the polymer or copolymer of N-alkyl acrylamide system causes phase transition in predetermined temperature, and it becomes below predetermined temperature more than it, although it is meltable in water is shown. this invention persons get the hardenability resin constituent of a header and the moisture hardenability was excellent in deep part hardenability and the cure rate excelled [hardenability] in storage stability quickly by this for the ability to use for raising the deep part hardenability of moisture hardenability resin by carrying out beyond the predetermined temperature mentioned above by blending a high molecular compound with moisture hardenability resin for the property of a high molecular compound to have the property which emits water.

[0014] The hardenability resin constituent (it is hereafter described as the constituent of this invention) of this invention contains the three following modes.

The 1st mode: The hardenability resin constituent with which it has minimum critical solution temperature in mixed stock with the compound which has in intramolecular two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with a moisture, and b water, and

phase transition temperature has at least 0-degree-C or more mixture of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water.

[0015] The 2nd mode: The hardenability resin constituent which has at least the compound which has in intramolecular two or more functional groups to which it has minimum critical solution temperature in mixed stock with the latency curing agent of c hydrolysis nature, and b water, and phase transition temperature can react with the mixture 0 degrees C or more of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water, and the latency curing agent of d hydrolysis nature.

[0016] The 3rd mode : The compound which has in intramolecular two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with a moisture, And in mixed stock with at least 1b water chosen from the group which consists of a latency curing agent of d hydrolysis nature, and a compound which has in intramolecular two or more functional groups which can react, it has minimum critical solution temperature. And the hardenability resin constituent with which phase transition temperature has at least the mixture 0 degrees C or more of the polymer it is [polymer] less than 100 degrees C, and water, and the latency curing agent of c hydrolysis nature.

[0017] It is a compound about the compound which has hereafter two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with a moisture in intramolecular (a);

b) It is mixture about the mixture of the polymer whose phase transition temperature it has minimum critical solution temperature in mixed stock with water, and is 0 degrees C or more less than 100 degrees C, and water (b);

d) Describe at least one chosen from the group which consists of a latency curing agent of hydrolysis nature, and a compound which has in intramolecular two or more functional groups which can react as compound (d);

[0018] In this invention, a compound (a) is a compound (oligomer, a prepolymer, and a polymer are included) which has in intramolecular two or more functional groups which stiffen a compound by the reaction with moisture. That is, a compound (a) is a compound of the moisture hardenability which causes a hardening reaction by existence of water. As a functional group which such a compound has, an isocyanate radical, a reactant silyl radical, an acyloxy silyl radical, a ketoxime silyl radical, an alkenyl oxysilyl radical, etc. are mentioned. As a compound which has such two or more functional groups in intramolecular, the denaturation poly isocyanate which is the partial resultant of the poly isocyanate compound and a polyhydroxy compound and which polyols, such as the isocyanate denaturation polymer and acrylic polyol which are compounded by reactions, such as diisocyanate which has an isocyanate radical, such as an urethane prepolymer, and TDI, MDI, polyester, and a polyether, and silicone polyol, are made to react to a molecule end with the poly isocyanate, and is obtained is mentioned as a compound which has an isocyanate radical. As a compound which has a reactant silyl radical in intramolecular, the organic polymer which has a hydrolysis nature silyl radical is mentioned to intramolecular. It is desirable that it is at least one chosen from the group which the functional group which a compound (a) has becomes from an isocyanate radical and a reactant silyl radical also in these from a viewpoint that the industrial manufacture approach of these compounds is established.

[0019] The urethane prepolymer which can use an isocyanate radical for intramolecular by this invention as a compound (a) which it has two or more pieces is the addition polymer to which the addition polymerization of polyol and the poly isocyanate compound was carried out at a rate that the isocyanate radical in the poly isocyanate compound becomes superfluous from the hydroxyl group in polyol. As a polyol component, polyether polyols, such as ethylene oxide of the polyester polyol; above-mentioned polyhydric alcohol, such as a condensation poly esthetic report reel of polyhydric-alcohol; poly caprolactone polyols, such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene-glycol, alpha, and alpha-dimethylol propionic acid, an adipic acid, and the above-mentioned polyhydric alcohol, and/or a propylene oxide addition product, and polyoxy tetramethylene glycol, etc. are mentioned. Moreover, the polybutadiene which has a hydroxyl group in both ends and/or a chain, polyisoprene, a polyisobutylene, etc. can be used suitably. As a poly isocyanate compound, denaturation objects, such as aliphatic series diisocyanate;

isocyanurate denaturation objects, such as aromatic series diisocyanate;HDI(s), such as TDI, MDI, and TMXDI, and IPDI, a view let denaturation object, an urethodione denaturation object, and a carbodiimide denaturation object, etc. are mentioned. Moreover, acrylic polyol, silicone polyol, etc. may be used as polyol. Furthermore, in case an urethane prepolymer is compounded, a sulphydryl group content compound can also be used.

[0020] In this invention, the organic polymer which has two or more reactant silyl radicals in intramolecular can be used as a compound (a). Here, a reactant silyl radical is a radical which says what the hydrolysis nature machine combined with a silanol group or silicon, and causes a condensation reaction under existence of a catalyst etc. hygroscopic moisture or a cross linking agent, and if needed. As a radical which was combined with the above-mentioned silicon and which can be hydrolyzed, a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy radical, a ketoxime radical, an alkenyloxy radical, etc. are mentioned concretely. Especially an alkoxy group is desirable also among these.

[0021] Moreover, as for a principal chain frame, consisting of a rubber system organic polymer is desirable, for example, halogenation rubber, such as a polyether which is mentioned later, polyester, an ether-ester block copolymer, an olefin and/or conjugated diene system rubber, its water garnish, and polychloroprene, a styrene-acrylic nitril copolymer, a styrene-acrylic nitril-butadiene copolymer, Pori (meta) acrylate, a polysulfide system polymer, etc. are mentioned.

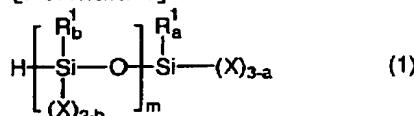
[0022] the organic radical R divalent [in formula-RO-] in the above-mentioned polyether -- substantial -- carbon numbers 1-20 -- it is desirable that it is the alkylene oxide polymer which is the hydrocarbon group of 1-8 preferably. Concretely, methylene, ethylene, a propylene, a butylene, tetramethylen of R, etc. are desirable, and especially its propylene is desirable. R may be one sort or two sorts or more of these combination. As the above-mentioned polyester, the polyester system polymer obtained by the ring opening polymerization of cyclic ester, such as condensation of dibasic acid, such as an adipic acid and a maleic anhydride, and a glycol or lactone, etc. is mentioned. Moreover, as an olefin and/or conjugated diene system rubber, the copolymer containing a polyisobutylene, polybutadiene, polyisoprene, an isobutylene isoprene copolymer, an isoprene-butadiene copolymer, a butadiene, or an isoprene etc. is mentioned.

[0023] The organic polymer which has such a hydrolysis nature silyl radical For example, JP,45-36319,B, 46-12154, 49-82673, JP,50-156599,A, 51-73561, 54-6096, 55-82123, 55-123620, 55-125121, What is manufactured by the approach proposed by 55-131022, 55-135135, 55-137129, etc., What was proposed by JP,3-47825,A, JP,3-72527,A, JP,3-43449,A, JP,3-79627,A, etc. can be used.

[0024] As a principal chain frame, as for the above-mentioned organic polymer, it is desirable also among the above to have a polyether, polyester, an ether-ester block copolymer, etc., and it is desirable to contain especially the polyether frame. Moreover, it is desirable that it is saturated hydrocarbon represented by the polyisobutylene. Although especially the molecular weight of a principal chain frame is not limited, it is desirable that it is 300 to about 200,000 and further 500 to about 100,000.

[0025] The above-mentioned organic polymer preferably used as a compound (a) by this invention is explained more concretely. A polyether can be made into a principal chain frame and the organic polymer which has at least one reactant silyl radical can be manufactured by carrying out the addition reaction of the silane compound shown for example, by the following general formula (1), and the polyether containing the radical which has the ethylene nature double bond shown by the general formula (2).

[Formula 1]

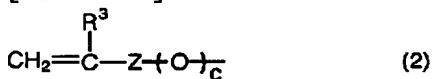


X is hydroxyl or the above-mentioned hydrolysis nature machine among a formula. R1 The univalent hydrocarbon group or univalent formula (R2) 3 Si O of carbon numbers 1-20 - It is the Tori ORGANO siloxy radical shown, and is two or more R1. You may differ, even if the same. A

hydrocarbon group is chosen from aralkyl radicals [, such as alkyl group; cyclohexyl, /, such as a cycloalkyl radical; phenyl group, /, such as aryl group; benzyl,], such as methyl and ethyl. R2 It is the hydrocarbon group of the carbon numbers 1–20 illustrated above, and even if the same, you may differ. m is 0 or one or more integers. a is 0, 1, or 2. b is 0, 1, or 2. As an example of the silane compound shown by this formula (1) For example, trichlorosilane, a methyl dichloro silane, a dimethyl KURORU silane, Halogenation silanes, such as a trimethylsiloxy dichloro silane, Trimethoxysilane, Triethoxysilane, methyl dimethoxysilane, phenyl dimethoxysilane, Alkoxy silane, such as the 1, 3, 3, 5, 5, 7, and 7-hepta-methyl -1 and a 1-dimethoxy tetra-siloxane; A methyl diacetoxy silane, Acyloxy silanes, such as trimethylsiloxy methyl acetoxy silane; Screw (dimethyl KETOKISHI mate) methylsilane, KETOKISHI mate silanes, such as screw (cyclohexyl KETOKISHI mate) methylsilane and screw (diethyl KETOKISHI mate) trimethyl siloxysilane; Dimethylsilane, Hydro silanes, such as the trimethylsiloxy methylsilane, 1, and 1-dimethyl -2 and 2-dimethyl disiloxane; alkenyloxy silanes, such as a MECHIRUTORI (isopropenyl oxy-) silane, are mentioned, and it is not limited to these.

[0026] Moreover, the above (1) and the polyether made to react contain the radical which has the ethylene nature double bond shown in following (2).

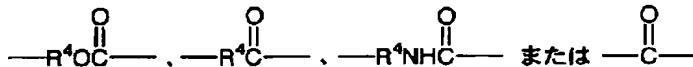
[Formula 2]



The inside of a formula (2), and R3 A hydrogen atom or a hydrocarbon group is desirable, and especially a hydrogen atom is desirable. Z is a divalent radical containing a divalent hydrocarbon group, ether linkage, an ester bond, a urethane bond, carbonate association, and a carbonyl group, and is shown below concretely.

[Formula 3]

Zは $\text{---R}^4\text{---}$, $\text{---R}^4\text{OR}^4\text{---}$,



Above R4 It is chosen out of the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–20, and is two or more R4. You may differ, even if the same. These things [that striking is also a methylene group] of Z are desirable. c is 0 or 1. The polyether containing the radical which has the ethylene nature double bond shown by such formula (2) can be manufactured by the approach of carrying out copolymerization of epoxy compounds, such as an approach indicated by above-mentioned JP,54-6097,A or ethylene oxide, and propylene oxide, and the olefin radical content epoxy compounds, such as allyl glycidyl ether, that what is necessary is just to introduce an ethylene nature double bond into a polyether side chain by the well-known approach etc.

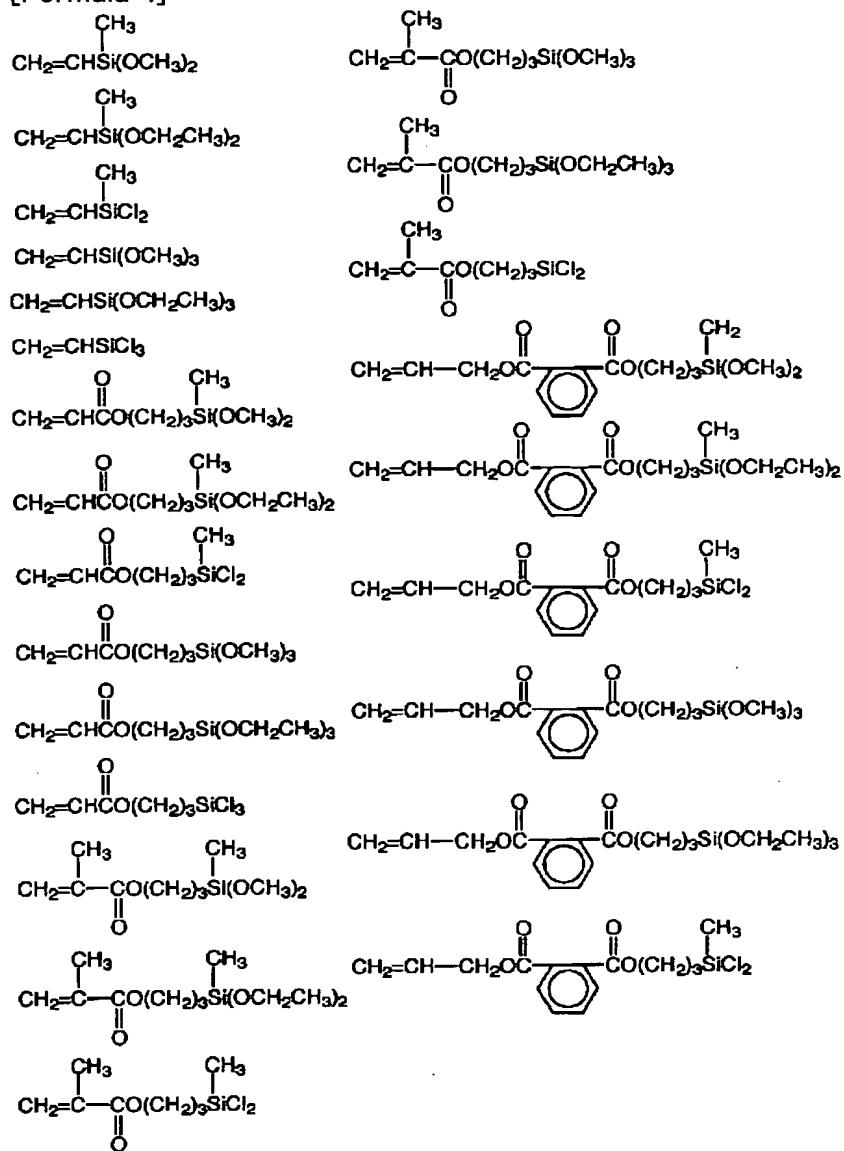
[0027] As an addition reaction catalyst of the above-mentioned silane compound (1) and the polyether containing the radical shown by the formula (2), platinum system compounds, such as platinum black, chloroplatinic acid, a platinum alcoholic compound, platinum olefin complex, platinum aldehyde complex, and platinum ketone complex, can be used. Moreover, a part or all of X after the above-mentioned addition reaction and in a formula (1) may be changed into the hydrolysis nature machine or hydroxyl of further others. For example, when X is a halogen atom and a hydrogen atom, it is desirable to use it, changing into an alkoxy group, an acyloxy radical, an amino oxy-radical, an alkenyloxy radical, hydroxyl, etc.

[0028] The organic polymer may contain the unit drawn from polymerization nature compounds other than the above which has an ethylene nature double bond further in addition to the above. As such other polymerization nature compounds, concretely For example, ethylene, A propylene, an isobutylene, a butadiene, a chloroprene, a vinyl chloride, A vinylidene chloride, an acrylic acid, a methacrylic acid, vinyl acetate, acrylonitrile, A pyridine, styrene, KURORU styrene, 2-methyl styrene, a divinylbenzene, A methyl acrylate, an ethyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, acrylic-acid benzyl, glycidyl acrylate, A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, 2-ethylhexyl methacrylate,

méthacrylic-acid 2-hydroxyethyl, Methacrylic-acid benzyl, glycidyl methacrylate, acrylamide, methacrylamide, n-methylol acrylamide, a silicon content compound as shown further below, etc. can be mentioned.

[0029]

[Formula 4]



[0030] In this invention, mixture (b) has minimum critical solution temperature in mixed stock with water, and phase transition temperature is 0-degree-C or more mixture of the polymer and water it is [water] less than 100 degrees C. Generally minimum critical solution temperature means the transition temperature transferred from a homogeneous system to a two phase system in the phase diagram of the mixed stock of a liquid or a macromolecule, and the transition temperature changes with the presentation of a system, and takes minimum critical solution temperature by a certain presentation. At the high temperature more than transition temperature, two components contained in mixed stock separate having minimum critical solution temperature, at the low temperature of under transition temperature, I hear that it can join together and there are two components. Specifically in mixture (b), transition temperature is temperature which gives the critical point of the temperature which can hold the molecule of water by hydrogen bond with the polarity of a molecule, or the functional group of intramolecular between the molecules of Polymer b, and the temperature which emits water, without the ability holding. Although two components are carrying out the above association (it is not strong

association like a chemical bond) and mixture (b) is making the homogeneity phase under with transition temperature, suppose that it is called mixture by this invention also including this condition.

[0031] The polymer b which has the above-mentioned property contained into mixture (b) shows phase transition reversibly bordering on transition temperature, with [polymer] phase transition temperature [under], holds water between molecules, shows absorptivity and a hydrophilic property, with [polymer] a transition temperature [more than], emits water to intermolecular twist nature, and shows hydrophobicity. So, in this invention, mixture (b) is used as the so-called moisture carrier, namely, the 1st of this invention and the voice of 3 -- while being kicking a thermal stimulus in a short time, making moisture emit from Polymer b and stiffening the deep part of the compound (a) of moisture hardenability so that the polymer b in the condition of having held moisture may be added to the compound (a) of the above-mentioned moisture hardenability, it may be distributed in a constituent [like] and Polymer b may become more than transition temperature, the cure rate of a compound (a) is made quick. the 2nd of this invention, and the voice of 3 -- in a constituent [like], while making it hydrolyze with the moisture to which the latency curing agent of hydrolysis nature was emitted from Polymer b, activating a latency curing agent and stiffening the deep part of a compound (d), the cure rate of a compound (d) is made quick.

[0032] Transition temperature is 0 degrees C or more less than 100 degrees C. At less than 0 degree C, since water is frozen, even if Polymer b has absorptivity, it cannot absorb water. Moreover, above 100 degrees C, the hardenability of the constituent of the 1st mode of this invention is not good. Transition temperature is 30-90 degrees C from a viewpoint of securing the storage stability in ordinary temperature, preferably. In addition, transition temperature warms gradually the water solution or gel object of Polymer b, and searches for it by measuring the temperature to which the water solution begins to become cloudy. this time -- the mixing ratio of a polymer and water -- as for a rate, considering as the actually used ratio is desirable.

[0033] As a polymer b which has such a property For example, the vinyl system polymer b1;N-alkyl which makes a configuration unit the vinyl carboxylate of the alkylene oxide addition product of an annular amine or a with a carbon numbers of five or more un-annular amine, and contains it 50% of the weight or more, N-alkylene or N-alkoxy alkyl (meta) acrylamide is made into a configuration unit. The vinyl system polymer b2 contained 50% of the weight or more; Polyethylene-glycol monoalkyl ether monochrome (meta) acrylate or polyalkylene glycol monophenyl ETERUMONO (meta) acrylate is made into a configuration unit. The vinyl system polymer b3 contained 50% of the weight or more; Polyethylene-glycol monoalkyl mono-vinyl ether or polyethylene-glycol monophenyl mono-vinyl ether is made into a configuration unit. The vinyl system polymer b4 contained 50% of the weight or more; vinyl system polymer b5; which makes a configuration unit the polyethylene-glycol monoalkyl ether monochrome (vinyl phenyl) ether, and contains it 50% of the weight or more is mentioned.

[0034] As vinyl carboxylate of the configuration unit of a polymer b1 An aziridine, a pyrrolidine, 2-methyl piperidine, 1-methyl piperazine, Non-aromaticity hetero cyclic amines, such as morpholine and 3-pyrrolidine; 2-hydroxypyridine, aromatic series heteros, such as a pyrrole, -- cyclic -- aromatic amine [, such as amine;N-methylaniline]; -- an isopentyl amine -- The with a carbon numbers [, such as a methylbutyl amine, methyl hexylamine, and dibutyl amine,] of five or more ethylene oxide of aliphatic series un-annular amine; the acrylic ester (meta) of the 1-50 mol addition product of propylene oxide, etc. are mentioned.

[0035] As N-alkyl of the configuration unit of a polymer b2, N-alkylene, or N-alkoxy alkyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, N-(meta) acryloyl piperidine, acryloyl morpholine (meta), N-isopropoxy propyl (meta) acrylamide, N-ethoxyethyl (meta) acrylamide, etc. are mentioned.

[0036] As the polyethylene-glycol monoalkyl ether monochrome (meta) acrylate of the configuration unit of a polymer b3, or polyalkylene glycol monophenyl ETERUMONO (meta) acrylate Poly ethylene-glycol-monobutyl-ether monochrome (meta) acrylate, Poly ethylene-glycol-monophenyl-ether monochrome (meta) acrylate, (Pori) Oxypropylene polyoxy ethylene-glycol-monomethyl-ether monochrome (meta) acrylate, polyoxyethylene (Pori) oxypropylene

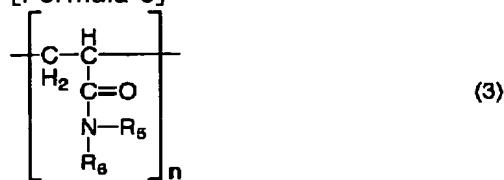
polyoxy ethylene-glycol-monomethyl-ether monochrome (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0037] As the polyethylene-glycol monoalkyl mono-vinyl ether which is the configuration unit of a polymer b4, or polyethylene-glycol monophenyl mono-vinyl ether, polyethylene-glycol monobutyl mono-vinyl ether, oxypropylene (Pori) polyoxy-ethylene-glycol monomethyl mono-vinyl ether, polyethylene-glycol monophenyl mono-vinyl ether, etc. are mentioned.

[0038] As the polyethylene-glycol monoalkyl ether monochrome (vinyl phenyl) ether which is the configuration unit of a polymer b5, the polyethylene-glycol monomethyl monochrome (vinyl phenyl) ether polyethylene-glycol monopropyl monochrome (vinyl phenyl) ether etc. is mentioned. These polymers may be used by the one-sort independent, or may use two or more sorts together.

[0039] Also in these, when transition temperature is exceeded, since it says that it has the property which emits water immediately, especially N-permutation polyacrylamide derivative expressed with the following formula (3) is desirable.

[Formula 5]



The inside of a formula, R5, and R6 Hydrogen, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, isopropyl, a cyclo propyl group, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, cyclo butyl, a cyclopropyl methyl radical, a methyl cyclo propyl group, etc. are expressed, and it is R5 and R6. It cyclizes and is R5 and R6. Five membered-rings and six membered-rings containing the nitrogen atom to combine may be formed. n expresses polymerization degree and is an integer.

[0040] As an example of Polymer b, Pori N-isopropyl acrylamide (p-NIPAM, transition temperature of 31 degrees C), Pori N-methyl-N-ethyl acrylamide (p-MEAM, transition temperature of 56-57 degrees C), Pori N-methyl-N-n-propyl acrylamide, Pori N-methyl-N-isopropyl acrylamide, Pori N, N-diethyl acrylamide, a Pori N-acryloyl pyrrolidine, a Pori N-acryloyl piperidine, etc. are mentioned. These may be used by the one-sort independent, or may use two or more sorts together.

[0041] As for the weight average molecular weight of Polymer b, 1,000-5,000,000 are desirable, and 10,000-2,000,000 are more desirable.

[0042] As for the weight ratio of the Polymer b and water in mixture (b), in low temperature, 95 / 5 - 30/70 are more desirable than the transition temperature of Polymer b. If it is this range, it will become the thing excellent in the deep part hardenability of the constituent of this invention, and a cure rate will also become quick. Moreover, storage stability can be kept good. As an approach of making Polymer b absorbing water, the approach of mixing under coexistence with the water which especially limitation does not have, sprays water on Polymer b by a spray etc., or holds Polymer b in a humid container is illustrated.

[0043] The inorganic bulking agent which carried out surface treatment with mixture (b) may be blended with a constituent instead of blending mixture (b) with the constituent of this invention directly. When it is hard to distribute mixture (b) in a constituent that it is hard to mix with a compound (a) and (d), and carry out surface treatment of the inorganic bulking agent, it is made to hold on the surface of an inorganic bulking agent and is blended with mixture (b), it becomes easy to distribute in a constituent and is desirable. As an inorganic bulking agent, a calcium carbonate, titanium oxide, an aluminum oxide, a water silicic acid, a silicic acid anhydride, a calcium silicate, an aluminum silicate, a magnesium silicate, aluminosilicate soda, aluminosilicate magnesium, carbon black, etc. are mentioned. Although there is especially no limitation in the approach of carrying out surface treatment of the inorganic bulking agent with mixture (b), generally Polymer b can be mixed with a suitable solvent (for example, an acetone, a methanol, ethanol, MEK), an inorganic bulking agent can be immersed or coating processed in ordinary temperature in this solution, and it can obtain by drying at a room temperature. 0.1 - 20 weight section has desirable Polymer b to the inorganic bulking agent 100 weight section, and the

amount of surface treatment of the inorganic bulking agent by which surface treatment was carried out with the mixture (b) used in this invention has more desirable 0.5 – 10 weight section. If there are too few loadings, desired effectiveness will not be acquired, but the mixture (b) which will not be combined with an inorganic bulking agent if many [conversely / too] increases in number, and distribution of mixture (b) does not necessarily become good.

[0044] The latency curing agent of (c) hydrolysis nature used for this invention is a compound which is activated by existence of water and works as a curing agent. In this invention, a latency curing agent is contained in the constituent of this invention object with above-mentioned mixture (b), and especially, with the moisture contained in the constituent of this invention, and the moisture emitted above transition temperature, the polymer b in mixture (b) is activated and commits it as a curing agent. As a latency curing agent of such (c) hydrolysis nature, ketimine, aldimine, enamine, and oxazolidine are mentioned as a desirable example.

[0045] Ketimine is a compound with which polyamine and a ketone react and are manufactured. As a ketone, propiophenone besides being a methyl t-butyl ketone, diisopropyl keton, methyl isopropyl ketone, etc., a benzophenone, etc. mention as an example, and it is ***. As polyamine, ethylenediamine, propylenediamine, butylene diamine, Diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, Pentaethylenehexamine, a hexamethylenediamine, a trimethyl hexamethylenediamine, 1,2-propanediamine, iminobis propylamine, methyliminobispropylamine, Aliphatic series polyamine, such as E. I. du Pont de Nemours Japan MPMD and meta-xylylene diamine, The monoamine which has ether linkage in principal chains, such as N-aminoethyl piperazine and 3-butoxy isopropylamine, The diamine of the polyether frame represented by San Techno Chemical Jeffamine EDR148, Isophorone diamine, 1, a 3-bis-aminomethyl cyclohexane, a 1-cyclohexylamino-3-amino propane, 3-aminomethyl – Alicyclic polyamine, such as 3, 3, and 5-TORIMECHIRU-cyclohexylamine, The diamine of the norbornane frame represented by NBDA by Mitsui Chemicals, Inc., The polyamide amine which has an amino group at the molecule end of a polyamide; 2, the 5-dimethyl -2, 5-hexamethylenediamine, San Techno Chemical Jeffamine D230 which has 1, 4-screw (2-amino-2-methylpropyl) piperazine, and a polypropylene glycol (PPG) in a frame, Jeffamine D400 grade; a MENSENJI amine etc. is mentioned.

[0046] Aldimine is a compound with which polyamine and an aldehyde react and are manufactured. As polyamine, the same thing as above-mentioned polyamine is illustrated. As an aldehyde, aromatic aldehyde, such as aliphatic series aldehyde; benzaldehydes, such as an acetaldehyde, 2-methylbutyl aldehyde, propionaldehyde, and n-butyraldehyde, a trimethyl benzaldehyde, and a methoxy benzaldehyde, etc. is mentioned.

[0047] Enamine is a compound with which an aldehyde or a ketone, and secondary amine react, and are manufactured. As an aldehyde and a ketone, the same thing as an above-mentioned aldehyde and a ketone is illustrated. As secondary amine, dimethylamine, diethylamine, G n propylamine, a diaryl amine, diisopropylamine, diisobutylamine, a diphenylamine, etc. are illustrated.

[0048] Oxazolidine is a compound manufactured by the condensation reaction of an aldehyde or a ketone, and alkanolamine. It hydrolyzes bywater, and oxazolidine generates secondary amine, and works as a curing agent. As an aldehyde and a ketone, the same thing as an above-mentioned aldehyde and a ketone is illustrated. As alkanol AMINN, aminoethylethanolamine, diethyl ethanolamine, an amine (2-hydroxyethyl), an N-2-(hydroxyethyl)-N-(2-hydroxypropyl) amine, etc. can be mentioned, and bis--N-2-BIDOROKISHI ethylamine, bis--N-2-hydroxy propylamine, N-2-hydroxyethyl-N-2-hydroxy propylamine, etc. are suitable from the field of a price.

[0049] In this invention, a compound (d) is at least one chosen from the group which consists of a latency curing agent of above-mentioned (c) hydrolysis nature, and a compound (oligomer, a prepolymer, and a polymer are included) which has in intramolecular two or more functional groups which can react. That is, a compound (d) is a compound which has the latency curing agent which hydrolyzed by existence of water and reproduced the amine, and the functional group which can react, and causes a hardening reaction by the reproduced amine. There are what does not harden only by water existing as a compound (d), or it is hard to harden, and a thing to harden also by existence of water. The former is the compound which will not be

hardened without the latency curing agent activated by existence of water. As a functional group which such a compound has, an epoxy group, an isocyanate radical, an acrylic radical, a phenolic hydroxyl group, etc. are mentioned.

[0050] As a compound which has such two or more functional groups in intramolecular As a compound which considers as the compound which has an epoxy group and has an epoxy resin; isocyanate radical It is the partial resultant of the above-mentioned poly isocyanate compound and an above-mentioned polyhydroxy compound. The urethane prepolymer, TDI which have an isocyanate radical at the molecule end, The isocyanate denaturation polymer compounded by reactions, such as diisocyanate, such as MDI, polyester, and a polyether, As a compound which has a thermosetting acrylics; phenol system hydroxyl group as a compound which has an acrylic radical, Denaturation poly isocyanate which polyols, such as polyol and silicone polyol, are made to react with the poly isocyanate, and is obtained; Resol mold phenol resin, Novolak mold phenol resin; etc. is mentioned. It is desirable that it is at least one chosen from the group which the functional group which a compound (d) has becomes from an epoxy group, an isocyanate radical, and an acrylic radical also in these.

[0051] The same thing as the compound which has the isocyanate radical which can be used for this invention as a compound (d), and which is used as a compound (a) which mentioned the isocyanate radical above as a compound which it has two or more pieces in intramolecular is illustrated.

[0052] As an epoxy resin which can be used for this invention as a compound (d) For example, the glycidyl ether mold epoxy resin and its derivative of bisphenol A, The glycidyl ether mold epoxy resin of a glycerol, the glycidyl ether mold epoxy resin of polyalkylene oxide, The glycidyl ether mold epoxy resin of a phenol novolak, the glycidyl ester mold epoxy resin of dimer acid, Have polyether structures, such as a glycidyl ether mold epoxy resin of Bisphenol F. A principal chain repeats -(R-SX)-. Pori epoxy compound; which has at least two epoxy groups in intramolecular -- Pori epoxy compound; which has polyester structures, such as glycidyl ester mold epoxy compounds, such as an urethane denaturation epoxy compound, -- as a unit With the compound which has an epoxy group at the hidden molecule end, said R contains an oxygen atom in a principal chain. Or the alkylene group of the carbon numbers 2-8 which are not included, the Pori epoxy compound which has the polysulfide structure where x is 1-3; A principal chain makes -(Si-O-Si)- a frame. Organic radicals, such as a methyl group and a phenyl group, have combined with the silicon atom, and the compound epoxy denaturation silicone resin which has an epoxy group at the molecule end is mentioned. As occasion demands, monofunctional epoxy compounds, such as phenol glycidyl ether, may be used together.

[0053] The thermosetting acrylics which can be used for this invention as a compound (d) is a compound which copolymerizes the acrylic monomer which has a functional group in methacrylic ester or acrylic ester, and is obtained. As an acrylic monomer with a functional group, a methacrylic acid, an acrylic acid, beta-hydroxyethyl methacrylate, N-methylol acrylate, acrylamide, glycidyl methacrylate, etc. are mentioned.

[0054] In addition to an indispensable component, respectively the constituent of the 1-3rd modes of this invention in the range which does not spoil the purpose of this invention Tackifiers, such as other additives, for example, alkylphenol-formalin resin, and terpene system resin; Clay, Baking clay, a kaolin, a baking kaolin, a calcium carbonate, titanium oxide, An aluminum oxide, a water silicic acid, a silicic acid anhydride, a calcium silicate, an aluminum silicate, A magnesium silicate, aluminosilicate soda, aluminosilicate magnesium, Bulking agents, such as the diatom earth, an aluminum hydroxide, a barium sulfate, a zinc oxide, a calcium sulfate, talc, a silica, activated clay, a zinc oxide, and milt balun; an antioxidant, an ultraviolet-rays inhibitor, a color, lubricant, a foaming agent, a flame retarder, etc. can be added.

[0055] The constituent of the 1st mode of this invention is a hardenability resin constituent containing a compound (a) and mixture (b) at least, as mentioned above. In the constituent of the 1st mode of this invention, the additive of above-mentioned others can be contained if needed. In the constituent of the 1st mode of this invention, the content of mixture (b) has desirable 0.01 - 20 weight section to the (Compound a) 100 weight section, and its 0.1 - 10 weight section is more desirable. If it is this range, the outstanding deep part hardenability is acquired and it is

because a cure rate is also fully large.

[0056] The constituent of the 2nd mode of this invention is a constituent which contains mixture (b), the latency curing agent of (c) hydrolysis nature, and a compound (d) at least. In the constituent of the 2nd mode of this invention, the additive of above-mentioned others can be contained if needed. In the constituent of the 2nd mode of this invention, it is equivalent ratio to a compound (d), as for the content of the latency curing agent of hydrolysis nature, it is desirable that (functional group of latency curing agent)/(the main functional group in a compound (a)) is 0.1-5, and it is more desirable that it is 0.5-2. It is because it excels in hardenability if it is this range. Here, the functional group of a latency curing agent puts the functional group which contributes to a hardening reaction, for example, if it is ketimine, an imino group will be put, and if the number of equivalent is an above-mentioned amine system latency curing agent, it is equal to the number of equivalent of the amino group generated by hydrolysis. The main functional group in a compound (a) means for example, an urethane prepolymer, the isocyanate radical in the poly isocyanate, or the reactant silyl radical in a reactant silyl radical content organic polymer. In the constituent of the 2nd mode of this invention, the content of mixture (b) is converted into the amount of the water which Polymer b holds between molecules under to the transition temperature of Polymer b to a latency curing agent, its 0.05-5Eq is desirable, and its 0.1-3Eq is more desirable. It is because a latency curing agent will fully be activated with the water emitted from mixture (b), the outstanding deep part hardenability will be acquired and a cure rate will also become large enough, if it is this range.

[0057] The constituents of the 3rd mode of this invention are at least one and mixture (b) which are chosen from the group which consists of a compound (a) and a compound (d) at least, and a hardenability resin constituent containing the latency curing agent of c hydrolysis nature. In the constituent of the 3rd mode of this invention, the additive of above-mentioned others can be contained if needed. In the constituent of the 3rd mode of this invention, although especially limitation does not have the blending ratio of coal of a compound (b) to the total quantity of a compound (a) and a compound (d), since it says that the improvement effectiveness of a cure rate is acquired and hardened material reinforcement does not fall, 100 / 0.01 - 100/20 are desirable at a weight ratio, and 100 / 0.1 - 100/10 are more desirable. In the constituent of the 3rd mode of this invention, they are equivalent ratio to a compound (a) and a compound (d), as for the loadings of a latency curing agent, it is desirable that (functional group of latency curing agent)/(the main functional group in a compound (a) and a compound (d)) is 0.1-5, and it is more desirable that it is 0.5-2. It is because it excels in hardenability if it is this range. Here, the main functional group in a compound (d) means the epoxy group for example, in an epoxy resin, an urethane prepolymer and the isocyanate radical in the poly isocyanate, or the acrylic radical in acrylic resin. In the constituent of the 3rd mode of this invention, the content of mixture (b) is converted into the amount of the water which Polymer b holds between molecules under to the transition temperature of Polymer b to a latency curing agent, its 0.05-5Eq is desirable, and its 0.1-3Eq is more desirable. It is because a latency curing agent will fully be activated with the water emitted from mixture (b), the outstanding deep part hardenability will be acquired and a cure rate will also become large enough, if it is this range.

[0058] As the manufacture approach of the constituent of the 1-3rd modes of this invention, the indispensable component of each above and the method of being temperature with the polymer b lower than the temperature which changes from a hydrophilic property to hydrophobicity in mixture (b), and obtaining other additives by mixing with the usual mixed equipments (paddle type stirring aerofoil etc.) if needed, are illustrated. Although the constituent of this invention can use all components as the 1 liquid type hardenability resin constituent which is mixed as one and manufactured, it is good also as a 2 liquid type hardenability resin constituent which uses mixture (b) and a latency curing agent (c) as another object, and mixes and uses them at the time of use.

[0059] The constituent of this invention is hardened more quickly than the case where only applied and it is left by applying heat to a constituent a short time, for example, 1 second to 20 minutes, at temperature with the polymer b higher than the temperature (transition temperature) which changes from a hydrophilic property to hydrophobicity in mixture (b) after manufacturing

- the constituent of this invention as mentioned above and applying it, for example, or just before applying. thus, as an example of the hardening approach of having the process heated more than the transition temperature of Polymer b once [at least] After applying a constituent, before applying the predetermined constituent which carries out time amount maintenance to the oven maintained more than the transition temperature of Polymer b, heat the spreading side. Or approaches, such as applying or carrying out stoving of the constituent with a dryer etc. after constituent spreading, are illustrated, applying heat at the hose outlet which blows off and applies a constituent at the time of spreading of a constituent.

[0060] When the constituent of the 1st mode of this invention takes the above-mentioned configuration, it is being able to give a thermal stimulus, and from the mixture (b) distributed in a constituent, water is emitted and hardening of a compound (a) progresses good also in a constituent deep part. Moreover, a cure rate will also become quick enough. The storage stability in ordinary temperature is still better. When the constituent of the 2nd mode of this invention takes the above-mentioned configuration, it is being able to give a thermal stimulus, and water is emitted from the mixture (b) distributed in a constituent, and hardening of a compound (d) progresses good also in a constituent deep part with the latency curing agent by which the latency curing agent of hydrolysis nature was activated and activated with this water. Moreover, a cure rate will also become quick enough. The storage stability in ordinary temperature is still better. The constituent of the 3rd mode of this invention is being able to give a thermal stimulus by taking the above-mentioned configuration. Water is emitted from the mixture (b) distributed in a constituent, and this water shows the hardenability in which the compound (a) was excellent also in the deep part, and the latency curing agent of hydrolysis nature is activated, and hardening of a compound (d) progresses good also in a constituent deep part with the activated latency curing agent. Moreover, a cure rate will also become quick enough. The storage stability in ordinary temperature is still better. Thus, the 1-3rd constituents of this invention have the outstanding deep part hardenability, and since a cure rate is also quick, they show the outstanding deep part hardenability and the outstanding cure rate also in the environment dried like winter, for example. Therefore, the constituent of this invention can be used suitable for various adhesives, a coating, a sealant, direct grading material, a coating material, etc.

[0061]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention further, this invention is not limited to this.

[0062] (Examples 1-2, examples 1-2 of a comparison) Surface treatment of the inorganic bulking agent (calcium carbonate) was first carried out with the polyacrylamide derivative. To MEK, it is Pori (N-isopropyl acrylamide) (it is described as front Naka and p-NIPAM.). The transition temperature of 31 degrees C is dissolved, a solution is adjusted, a calcium carbonate is immersed in this, subsequently, the calcium carbonate was taken out and left and MEK was evaporated. Subsequently, water was sprayed and Pori (N-isopropyl acrylamide) was made to absorb water. The weight of Pori (N-isopropyl acrylamide) held at a calcium carbonate and water is as being shown in the 1st table. The compound was mixed at the room temperature by the presentation shown in the 1st table using this processing calcium carbonate by which surface treatment was carried out, and the hardenability resin constituent was obtained. About the obtained hardenability resin constituent, hardenability, deep part hardenability, and storage stability were evaluated.

[0063] 1) Tuck free time (TFT) (evaluation of hardenability)

Time amount in which a polyethylene film stops adhering on the surface of a constituent to the bottom of 55% condition of 20-degree-C humidity. A unit is [hr].

2) if applied the deep part hardenability constituent so that it might become 5mm of coating thickness, it was left for 10 minutes at the room temperature as it is in an example 1-1, an example 2-2, and the examples 1 and 2 of a comparison, took out from oven and it stabbed with the needle, respectively, after putting into the oven kept warm by 50 degrees C for 10 minutes in an example 1-2 and the example 2-2, and it has hardened to a deep part -- O -- if not carried out, it considered as x.

3) Viscosity rise (evaluation of storage stability)

- The value which broke by viscosity immediately after adjustment the viscosity of the constituent which put the constituent into the well-closed container after constituent adjustment, and passed for one month at the room temperature. A result is shown in the 1st table.

[0064]

[Table 1]

第 1 表

| | 比較例 1 | 実施例 1 | | 実施例 2 | | 比較例 2 |
|---|-------|---------------|------|-----------------|------|----------|
| ピスA型エポキシ樹脂 | 100 | 100 | | 100 | | 100 |
| NBDA-MIPK | 38 | 38 | | 38 | | 38 |
| 炭カル | 100 | | | | | |
| 処理炭カル(炭カル) (p-NIPAM) (H ₂ O) | | 100 2 1 | | 100 5 2.5 | | 100 5 |
| 合 計 | 238.0 | 241.0 | | 245.5 | | 243.0 |
| 配合物の物性 | | | | | | |
| | 比較例 1 | 実施例 | | 実施例 | | 比較例 2 |
| | | 1-1 | 1-2 | 2-1 | 2-2 | |
| TFT (h) | 5 | 4 | 3.5 | 4.5 | 3.5 | 4.5 |
| 深部硬化性 (5 mm) | × | × | ○ | × | ○ | × |
| 粘度上昇倍率 | 1.5 | 1.6 | -- | 1.6 | -- | 1.6 |
| 備 考 | | | 熱処理* | | 熱処理* | |

*熱処理条件: 50℃ 10分

表中、化合物の単位は [p h r] である

[0065] In the heat-treated example 1-2 and the example 2-2, as compared with the example 1-12 which has not been heat-treated, an example 2-1, and the examples 1 and 2 of a comparison, the tuck free time was short and the constituent had hardened to the deep part.

[0066] (Examples 3-4, examples 3-4 of a comparison) It is Pori (N-methyl-N-ethyl acrylamide) (it is described as front Naka and p-MEAM.) about a calcium carbonate as well as the processing calcium carbonate used for examples 1-2. Surface treatment was carried out with the transition temperature of 56-7 degrees C. The weight of the Pori (N-methyl-N-ethyl acrylamide) and water which are held at a calcium carbonate is as being shown in the 2nd table. The compound was mixed by the presentation shown in the 2nd table using this processing calcium carbonate by which surface treatment was carried out, and the hardenability resin constituent was obtained. About the obtained hardenability resin constituent, hardenability, deep part hardenability, and storage stability were evaluated by the same approach as examples 1-2. However, heat treatment temperature in examples 3-4 was made into 80 degrees C. A result is shown in the 2nd table.

[0067]
[Table 2]

第 2 表

| | 比較例 3 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 4 | | |
|---|---------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|------|-----|
| ビスA型エポキシ樹脂 NBDA-MIPK | 100 38 | 100 38 | 100 38 | 100 38 | | |
| 炭カル 処理炭カル(炭カル) (p-MEAM) (H ₂ O) | 100 100 2 5 5 | 100 100 1 2.5 | 100 100 2.5 | 100 100 5 | | |
| 合 計 | 238.0 | 241.0 | 245.5 | 243.0 | | |
| 配合物の物性 | | | | | | |
| | 比較例 3 | 実施例 | 実施例 | 比較例 4 | | |
| | | 3-1 | 3-2 | 4-1 | 4-2 | |
| TFT (h) | 5 | 5 | 3.5 | 5 | 3.5 | 5 |
| 深部硬化性 (5 mm) | × | × | ○ | × | ○ | × |
| 粘度上昇倍率 | 1.5 | 1.5 | -- | 1.4 | — | 1.5 |
| 備 考 | | | 熱処理* | | 熱処理* | |

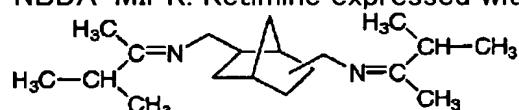
*熱処理条件: 80℃ 10分

表中、化合物の単位は [phr] である

[0068] In the heat-treated example 3-2 and the example 4-2, as compared with the example 3-1 which has not been heat-treated, an example 4-1, and the examples 3 and 4 of a comparison, the tuck free time was short and the constituent had hardened to the deep part.

[0069] Bis-A mold epoxy resin: Bisphenol A mold epoxy resin (EP-4100, Asahi Denka Kogyo K.K. make)

NBDA-MIPK: Ketimine expressed with the following type [** 6]



Calcium carbonate: C RETTSU 200 (Maruo Calcium Co., Ltd. make)

p-NIPAM: The chemical structure formula of the acrylamide derivative which is the repeat unit of the Pori (N-isopropyl acrylamide) intramolecular is given by the above-mentioned formula (3). The inside of a formula, and R5 Hydrogen and R6 It is an isopropyl group.

p-MEAM: It is given by the above-mentioned formula (3), and the chemical structure type of the acrylamide derivative which are Pori (N-methyl-N-ethyl acrylamide) and the repeat unit of intramolecular is the inside of a formula, and R5. A methyl group and R6 It is an ethyl group.

[0070]

[Effect of the Invention] By [short-time] carrying out thermal processing, the hardenability

resin constituent of this invention shows the outstanding deep part hardenability, and its cure rate is also fully quick. Storage stability is kept good if thermal processing is not carried out. Such a hardenability resin constituent of this invention can be used suitable for various adhesives, a coating, a sealant, direct grading material, a coating material, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-345055

(P2000-345055A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51) Int.Cl.
C 08 L 101/16
C 08 G 18/30
81/00
C 08 J 3/03
3/075

識別記号

F I
C 08 L 101/00
C 08 G 18/30
81/00
C 09 D 5/00
201/00

テ-マート(参考)
4 F 0 7 0
Z 4 J 0 0 2
4 J 0 3 1
L 4 J 0 3 4
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-157514

(22) 出願日 平成11年6月4日 (1999.6.4)

(71) 出願人 000005714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 深部硬化性に優れ、硬化速度の大きな硬化性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 少なくとも下記に示す化合物および混合物を含有する硬化性樹脂組成物；

a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、

b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも下記に示す化合物および混合物を含有する硬化性樹脂組成物：

- a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、
- b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物。

【請求項2】少なくとも下記成分を含有する硬化性樹脂組成物：

- c) 加水分解性の潜在性硬化剤、
- b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物、
- d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物。

【請求項3】少なくとも下記成分を含有する硬化性樹脂組成物：

- a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、および、d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つ、
- b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと水との混合物、
- c) 加水分解性の潜在性硬化剤。

【請求項4】前記a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物の有する官能基が、イソシアネート基および反応性シリル基からなる群より選ばれる少なくとも1つである請求項1または3に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】前記b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物に含まれるポリマーが、ポリアクリルアミド誘導体である請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】前記c) 加水分解性の潜在性硬化剤がケチミン、アルジミン、エナミン、および、オキサゾリジンからなる群より選ばれる少なくとも1つである請求項2～5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】前記d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物が有する官能基が、エポキシ基、イソシアネート基、および、アクリル基からなる群より選ばれる少なくとも1つである請求項2～6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】前記b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと水との混合物が、無機充填剤を該混合物で表面処理することにより、無機充填剤の表面に保持されている請求項1～7のいずれかに記載の硬化性樹

脂組成物。

【請求項9】前記b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物の下限臨界共溶温度以上に加熱する工程を少なくとも1回有する請求項1～8に記載の硬化性樹脂組成物の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、詳しくは、深部硬化性に優れ、硬化速度の大きな、湿気硬化型の硬化性樹脂組成物、および、加水分解性の潜在性硬化剤により硬化する硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】湿気硬化性樹脂とは、大気中の湿気等の水の存在下、あるいは水の存在により活性化した潜在性硬化剤の存在下で硬化しうる樹脂であるが、硬化反応は、大気からの湿気と反応しやすい樹脂表面から起こるため、塗布厚を大きくすると、樹脂深部に水が達するのに時間がかかり、その結果、樹脂深部の硬化が遅くなるという問題を持っている。また、加水分解性の潜在性硬化剤を硬化剤として含有する一液型の樹脂組成物でも、塗布厚を大きくすると、潜在性硬化剤の水による分解が樹脂組成物深部ではなかなか進まず、樹脂組成物深部の硬化が遅くなるという問題がある。特に、冬季等の乾燥した環境では、これらの樹脂組成物の深部の硬化は非常に遅くなる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、深部硬化性に優れ、硬化速度が速く、貯蔵安定性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、少なくとも下記に示す化合物および混合物を含有する硬化性樹脂組成物を提供する：

- a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、
- b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物。

【0005】また、本発明は、少なくとも下記成分を含有する硬化性樹脂組成物を提供する：

- c) 加水分解性の潜在性硬化剤、
- b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物、
- d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物。

【0006】さらに、本発明は、少なくとも下記成分を含有する硬化性樹脂組成物を提供する：

a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、および、d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つ
 b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物。
 c) 加水分解性の潜在性硬化剤。

【0007】前記a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物の有する官能基が、イソシアネート基および反応性シリル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであるのが好ましい。

【0008】前記b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物に含まれるポリマーが、ポリアクリルアミド誘導体であるのが好ましい。

【0009】前記c) 加水分解性の潜在性硬化剤がケチミン、アルジミン、エナミン、および、オキサゾリジンからなる群より選ばれる少なくとも1つであるのが好ましい。

【0010】前記d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物が有する官能基が、エポキシ基、イソシアネート基、および、アクリル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであるのが好ましい。

【0011】前記b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物が、無機充填剤を該混合物で表面処理することにより、無機充填剤の表面に保持されているのが好ましい。

【0012】さらに、本発明は、前記b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと水との配合物の下限臨界共溶温度以上に加熱する工程を少なくとも1回有する前記硬化性樹脂組成物の硬化方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。前述のように、湿気硬化性樹脂は、大気中の湿気等の水の存在下、あるいは水の存在により活性化した潜在性硬化剤の存在下で硬化しうる樹脂であるが、大気からの湿気が到達するのに時間がかかる樹脂深部の硬化性が良好ではないという問題を持っている。一方、近年、温度によって水に対する挙動が可逆的に変化する性質をもつ高分子化合物が感温遮光剤、感温増粘剤、防染剤、海洋防汚材料、人工筋肉、ドラッグデリバリーシステム材料等として注目されている。例えば、N-置換アクリルアミド誘導体の水溶液では、ある温度以下においては吸水性を示し、それよりも高い温度では、水を放出することが知られている（特開平11-35641号公報等参

照）。また、ある種のN-アルキルアクリルアミド系の重合体または共重合体は、所定温度において相転移を起こして、所定温度以下においては水に可溶であるが、それ以上になると水に不溶となる、いわゆる感熱性水溶性-水不溶性可逆変化を示すことが知られている。本発明者らは、上述した、所定温度以上にすることで水を放出する性質を有する高分子化合物の性質を、高分子化合物を湿気硬化性樹脂に配合することで湿気硬化性樹脂の深部硬化性を高めるのに利用できることを見出し、これにより、深部硬化性に優れ、硬化速度が速く貯蔵安定性に優れた、湿気硬化性の硬化性樹脂組成物を得たものである。

【0014】本発明の硬化性樹脂組成物（以下、本発明の組成物と記す）は、下記の3つの態様を含む。

第1の態様：

a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、および、
 b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物、および、
 20 c) 加水分解性の潜在性硬化剤。

【0015】第2の態様：

c) 加水分解性の潜在性硬化剤、
 b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物、および、
 d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物を少なくとも有する硬化性樹脂組成物。

【0016】第3の態様：

a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物、および、d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つ
 b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物、および、
 c) 加水分解性の潜在性硬化剤を少なくとも有する硬化性樹脂組成物。

【0017】以下、

a) 水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2個以上有する化合物を化合物（a）；
 b) 水との混合系において下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと、水との混合物を、混合物（b）；
 d) 加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つを、化合物（d）；と記す。

【0018】本発明において、化合物（a）とは、水分との反応により化合物を硬化させる官能基を分子内に2

個以上有する化合物（オリゴマー、プレポリマー、ポリマーを含む）である。すなわち、化合物（a）は、水の存在により硬化反応を起こす湿気硬化性の化合物である。このような化合物が有する官能基としては、イソシアネート基、反応性シリル基、アシルオキシシリル基、ケトキシムシリル基、アルケニルオキシシリル基等が挙げられる。このような官能基を分子内に2個以上有する化合物としては、イソシアネート基を有する化合物として、ポリイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物の部分反応生成物である、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、TDI、MDI等のジイソシアネートとポリエステル、ポリエーテル等の反応により合成されるイソシアネート変性ポリマー、アクリルポリオールやシリコーンポリオール等のポリオールをポリイソシアネートと反応させて得られる変性ポリイソシアネート等が挙げられる。分子内に反応性シリル基を有する化合物としては、分子内に加水分解性シリル基を有する有機重合体等が挙げられる。これらの中でも、化合物（a）の有する官能基が、イソシアネート基、および、反応性シリル基からなる群より選ばれた少なくとも1つであるのが、これらの化合物の工業的な製造方法が確立されているという観点から好ましい。

【0019】本発明で、イソシアネート基を分子内に2個以上有する化合物（a）として用いることのできるウレタンプレポリマーとは、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを、ポリオール中の水酸基より、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基が過剰となる割合で付加重合させた付加重合体である。ポリオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、 α , α -ジメチロールプロピオン酸等の多価アルコール；ポリカプロラクトンポリオール、アジピン酸と上記多価アルコールとの縮合ポリエステルポリール等のポリエステルポリオール；上記多価アルコールのエチレンオキシド及び／またはプロピレンオキシド付加物、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール等が挙げられる。また、両末端および／または分子鎖中に水酸基を持つポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン等も好適に用いることができる。ポリイソシアネート化合物としては、TDI、MDI、TMXDI等の芳香族ジイソシアネート；HDI、IPDI等の脂肪族ジイソシアネート；イソシアヌレート変性体、ビューレット変性体、ウレトジオニ変性体、カルボシミド変性体等の変性体等が挙げられる。また、ポリオールとして、アクリルポリオールやシリコーンポリオール等を用いても良い。さらに、ウレタンプレポリマーを合成する際に、メルカブト基含有化合物を利用することもできる。

【0020】本発明では、化合物（a）として、反応性シリル基を分子内に2個以上有する有機重合体を用いることができる。ここで、反応性シリル基とは、シラノー

ル基またはケイ素に加水分解性基が結合したものといい、水分あるいは架橋剤、必要に応じて触媒などの存在下、縮合反応を起こす基である。上記ケイ素に結合した加水分解可能な基としては、具体的に、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシム基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらのうちでもアルコキシ基が特に好ましい。

【0021】また主鎖骨格は、ゴム系有機重合体からなることが望ましく、たとえば後述するようなポリエーテル、ポリエステル、エーテルーエステルプロツク共重合体、オレフィンおよび／または共役ジエン系ゴム、その水添物、ポリクロロブレンなどのハロゲン化ゴム、スチレンーアクリルニトリル共重合体、スチレンーアクリルニトリルブタジエン共重合体、ポリ（メタ）アクリレート、ポリサルファイド系重合体などが挙げられる。

【0022】上記ポリエーテルは、式-R-O-中の2価の有機基Rが、実質的に炭素数1～20好ましくは1～8の炭化水素基であるアルキレンオキシド重合体であることが好ましい。具体的に、Rはメチレン、エチレン、

20 プロピレン、ブチレン、テトラメチレンなどが好ましく、特にプロピレンが好ましい。Rはこれらの1種または2種以上の組合せであってもよい。上記ポリエステルとしては、アジピン酸、無水マレイン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合またはラクトン類などの環状エステルの開環重合などで得られるポリエステル系重合体などが挙げられる。またオレフィンおよび／または共役ジエン系ゴムとしては、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、イソブチレンーイソブレン共重合体、イソブレンーブタジエン共重合体、ブタジエンまたはイソブレンを含有する共重合体などが挙げられる。

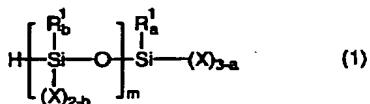
【0023】このような加水分解性シリル基を有する有機重合体は、たとえば特公昭45-36319号、同46-12154号、同49-82673号、特開昭50-156599号、同51-73561号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123620号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号などに提案された方法によって製造されるもの、特開平3-47825号、特開平3-72527号、特開平3-43449号、特開平3-79627号公報などに提案されたものを使用することができる。

【0024】上記有機重合体は、主鎖骨格として上記のうちでも、ポリエーテル、ポリエステル、エーテルーエステルプロツク共重合体などを有していることが好ましく、特にポリエーテル骨格を含有していることが好ましい。また、ポリイソブチレンに代表される飽和炭化水素であることが好ましい。主鎖骨格の分子量は特に限定されないが、300～200,000程度、さらには500～100,000程度であることが好ましい。

【0025】本発明で化合物（a）として好ましく用い

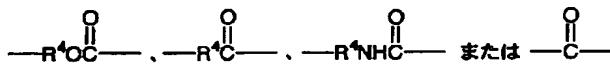
られる上記有機重合体について、より具体的に説明する。ポリエーテルを主鎖骨格とし、反応性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体は、たとえば下記一般式(1)で示されるシラン化合物と、一般式(2)で示されるエチレン性二重結合を有する基を含むポリエーテルと、付加反応させることにより製造することができる。

【化1】



式中、Xはヒドロキシル基または上記した加水分解性基である。R¹は1価の炭素数1～20の炭化水素基、または式(R²)、Si-O-示されるトリオルガノシロキシ基であり、2以上のR¹は同一であっても異なっていてよい。炭化水素基は、たとえばメチル、エチルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基から選ばれる。R²は上記に例示される炭素数1～20の炭化水素基であり、同一であっても異なっていてよい。mは0もしくは1以上の整数である。aは0、1、または2である。bは0、1、または2である。この式(1)で示されるシラン化合物の具体例としては、たとえばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシラ*

Zは—R⁴—、—R⁴OR⁴—、



上記R¹は炭素数1～20の2価の炭化水素基から選ばれ、2以上のR¹は同一であっても異なっていてよい。Zは、これらのうちでもメチレン基であることが好ましい。cは0または1である。このような式(2)で示されるエチレン性二重結合を有する基を含むポリエーテルは、公知の方法によりポリエーテル側鎖にエチレン性二重結合を導入すればよく、たとえば上記特開昭54-6097号公報に開示された方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのエポキシ化合物と、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物とを共重合させる方法などにより製造することができる。

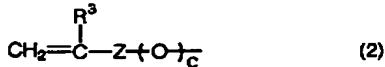
【0027】上記シラン化合物(1)と、式(2)で示される基を含むポリエーテルとの付加反応触媒としては、白金プラツク、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物を用いることができる。また上記付加反応の後、

10

*ン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1,3,3,5,5,7,7-ヘプタメチル-1,1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1,1-ジメチル-2,2-ジメチルジシロキサンなどのハイドロシラン類；メチルトリ(イソプロペニルオキシ)シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0026】また上記(1)と反応させるポリエーテルは、下記(2)に示されるエチレン性二重結合を有する基を含んでいる。

【化2】



式(2)中、R³は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。Zは、2価の炭化水素基、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合、カルボニル基を含む2価の基であり、具体的に下記で示される。

【化3】

式(1)中のXの一部または全部を、さらに他の加水分解性基またはヒドロキシル基に変換してもよい。たとえばXがハロゲン原子、水素原子の場合には、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに変換して使用することが好ましい。

【0028】有機重合体は、上記に加えてさらにエチレン性二重結合を有する上記以外の重合性化合物から導かれる単位を含有していてよい。このような他の重合性化合物としては、具体的にたとえばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、ビリジン、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ベンジル、グリジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸

40

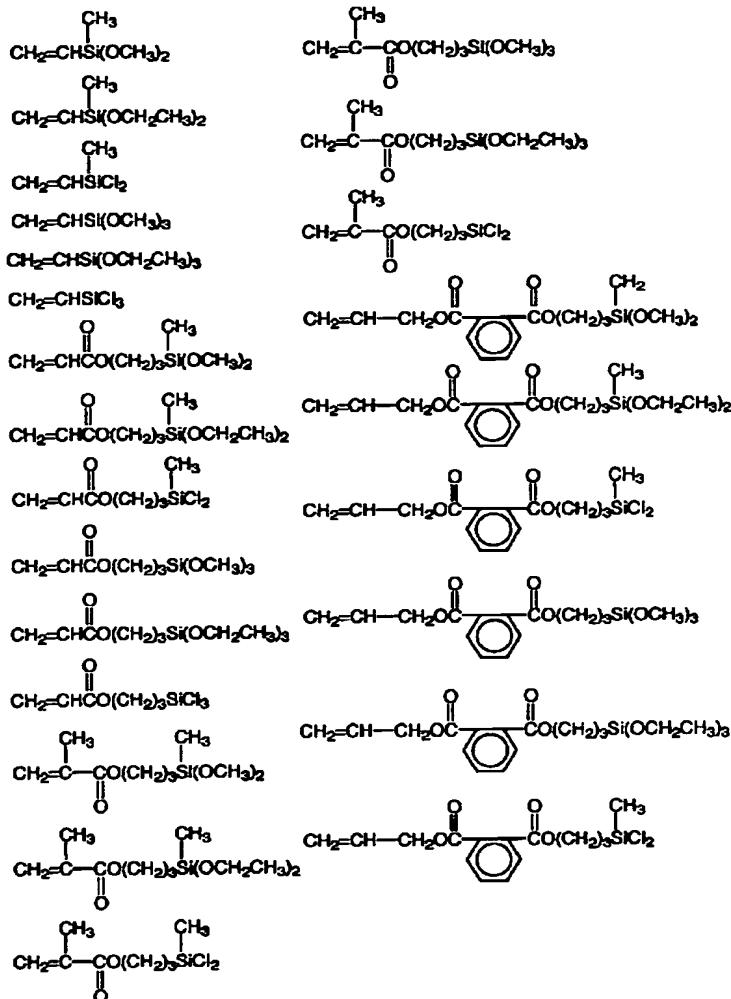
50

エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジル、グリジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、n-メチロールアクリ*

* ルアミド、さらに以下に示すようなケイ素含有化合物などを挙げることができる。

【0029】

【化4】



【0030】本発明において、混合物(b)とは、水との混合系において、下限臨界共溶温度を持ち、かつ、相転移温度が0°C以上100°C未満であるポリマーと水との混合物である。下限臨界共溶温度とは、一般には、液体や高分子の混合系の相図において、均一系から二相系へ転移する転移温度をいい、その転移温度は系の組成とともに変化し、ある組成で下限臨界共溶温度をとる。下限臨界共溶温度を有するということは、転移温度以上の高い温度では、混合系に含まれる2成分が分離し、転移温度未満の低い温度では2成分は結合しうるということである。具体的には、混合物(b)においては、転移温度は、ポリマーbの分子間に水の分子を分子の極性や分子内の官能基との水素結合により保持できる温度と、保持できずに水を放出する温度との臨界点を与える温度で

ある。混合物(b)は、転移温度未満では、2成分が上述のような結合（化学結合のような強い結合ではない）をしていて均一相をなしているが、この状態も含めて、本発明では、混合物とよぶこととする。

【0031】混合物(b)に含有される上記特性を有するポリマーbは、転移温度を境に相転移を可逆的に示し、相転移温度未満であれば、分子間に水を保持して吸水性、親水性を示し、転移温度以上であれば、分子間より自然に水を放出して疎水性を示す。そこで、本発明では、混合物(b)を、いわゆる水分キャリアとして用いる。すなわち、本発明の第1と3の態様の組成物においては、上記湿気硬化性の化合物(a)に、水分を保持した状態のポリマーbを添加し、分散させておき、ポリマーbが転移温度以上となるよう、熱的刺激を短時間か

けることで、ポリマーbから水分を放出させ、湿気硬化性の化合物(a)の深部を硬化させるとともに、化合物(a)の硬化速度を速くする。本発明の第2と3の態様の組成物においては、加水分解性の潜在性硬化剤を、ポリマーbから放出された水分で加水分解させ、潜在性硬化剤を活性化して、化合物(d)の深部を硬化させるとともに、化合物(d)の硬化速度を速くする。

【0032】転移温度は0°C以上100°C未満である。0°C未満では、水が凍っているため、ポリマーbが吸水性を有しても、吸水することができない。また、100°C以上では、本発明の第1の態様の組成物の硬化性が良好ではない。転移温度は、好ましくは、常温での貯蔵安定性を確保するという観点から、30~90°Cである。なお、転移温度は、ポリマーbの水溶液またはゲル状体を徐々に加温してゆき、その水溶液が白濁はじめる温度を測定することにより求める。このとき、ポリマーと水との混合比率は実際に使用する比率とすることが好ましい。

【0033】このような特性を有するポリマーbとしては、例えば、環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステルを構成単位として50重量%以上含有するビニル系重合体b1; N-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミドを構成単位として50重量%以上含有するビニル系重合体b2; ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノ(メタ)アクリレートまたはポリアルキレングリコールモノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレートを構成単位として50重量%以上含有するビニル系重合体b3; ポリエチレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルまたはポリエチレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルを構成単位として50重量%以上含有するビニル系重合体b4; ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノ(ビニルフェニル)エーテルを構成単位として50重量%以上含有するビニル系重合体b5; などが挙げられる。

【0034】重合体b1の構成単位のビニルカルボン酸エステルとしては、アジリシン、ピロリジン、2-メチルビペリジン、1-メチルビペラジン、モルフォリン、3-ピロリン等の非芳香族性ヘテロサイクリックアミン; 2-ヒドロキシビリジン、ピロール等の芳香族ヘテロサイクリックアミン; N-メチルアニリン等の芳香族アミン; イソベンチルアミン、メチルブチルアミン、メチルヘキシリルアミン、ジブチルアミン等の炭素数5以上の脂肪族非環状アミン; のエチレンオキシド及び/またはプロピレンオキシド1~50モル付加物の(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

【0035】重合体b2の構成単位のN-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

リルアミド、N-(メタ)アクリロイルビペリジン、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-イソプロポキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

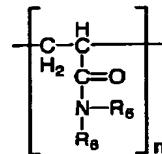
【0036】重合体b3の構成単位のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノ(メタ)アクリレートまたはポリアルキレングリコールモノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテルモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)オキシプロピレンポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン(ポリ)オキシプロピレンポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0037】重合体b4の構成単位であるポリエチレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルまたはポリエチレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルとしては、ポリエチレングリコールモノブチルモノビニルエーテル、(ポリ)オキシプロピレンポリオキシエチレングリコールモノメチルモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルモノビニルエーテル等が挙げられる。

【0038】重合体b5の構成単位であるポリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノ(ビニルフェニル)エーテルとしては、ポリエチレングリコールモノメチルモノ(ビニルフェニル)エーテルポリエチレングリコールモノブチルモノ(ビニルフェニル)エーテル等が挙げられる。これらの重合体は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0039】これらの中でも、転移温度を超えた場合に、水を直ちに放出する特性を有するということから、下記式(3)で表されるN-置換ポリアクリルアミド誘導体が特に好ましい。

【化5】



(3)

式中、R¹、R⁶は、水素、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル、シクロブロピル基、n-ブチル基、イソブチル、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、シクロブロピルメチル基、メチルシクロブロピル基等を表し、R¹、R⁶とが環化してR¹、R⁶とが結合する窒素原子を含んだ5員環、6員環を形成していてもよい。nは、重合度を表し、整数である。

【0040】ポリマーbの具体例としては、ポリN-イ

ソプロビルアクリルアミド（p-NIPAM、転移温度31°C）、ポリN-メチル-N-エチルアクリルアミド（p-MEAM、転移温度56~57°C）、ポリN-メチル-N-n-プロビルアクリルアミド、ポリN-メチル-N-イソプロビルアクリルアミド、ポリN,N-ジエチルアクリルアミド、ポリN-アクリロイルビロリジン、ポリN-アクリロイルビペリジン等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても2種以上を併用しても良い。

【0041】ポリマーbの重量平均分子量は1,000~5,000,000が好ましく、10,000~2,000,000がより好ましい。

【0042】混合物（b）における、ポリマーbと水との重量比は、ポリマーbの転移温度より低い温度において、95/5~30/70が好ましい。この範囲であれば、本発明の組成物の深部硬化性が優れたものとなり、硬化速度も速くなる。また、貯蔵安定性を良好に保つことができる。ポリマーbに水を吸収させる方法としては、特に限定ではなく、例えば、ポリマーbに水をスプレー等で噴霧する、あるいは、湿度の高い容器中にポリマーbを保持する、水との共存下に混合する等の方法が例示される。

【0043】混合物（b）を直接、本発明の組成物に配合する代わりに、混合物（b）により表面処理した無機充填剤を組成物に配合してもよい。混合物（b）が化合物（a）、（d）と混合しにくく組成物中で分散しにくい場合は、無機充填剤を混合物（b）で表面処理して無機充填剤の表面に保持させて配合すると、組成物中で分散しやすくなり、好ましい。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノケイ酸ソーダ、アルミノケイ酸マグネシウム、カーボンブラック等が挙げられる。無機充填剤を混合物（b）により表面処理する方法には特に限定はないが、一般にはポリマーbを適当な溶媒（例えばアセトン、メタノール、エタノール、MEK）と混合し、この溶液中で無機充填剤を常温で浸漬又はコーティング処理し、室温で乾燥することによって得ることができる。本発明において使用される混合物

（b）で表面処理された無機充填剤の表面処理量は、無機充填剤100重量部に対し、ポリマーbが0.1~2.0重量部が好ましく、0.5~1.0重量部がより好ましい。配合量が少な過ぎると所望の効果が得られず、逆に多過ぎると無機充填剤と結合しない混合物（b）が多くなり、混合物（b）の分散が必ずしも良好とならない。

【0044】本発明に用いられる（c）加水分解性の潜在性硬化剤とは、水の存在により活性化して、硬化剤として働く化合物である。本発明では、潜在性硬化剤は上述の混合物（b）と共に本発明物の組成物に含有されて、本発明の組成物中に含まれる水分、特に、混合物

（b）中のポリマーbが転移温度以上で放出する水分により、活性化して、硬化剤として働く。このような

（c）加水分解性の潜在性硬化剤としては、ケチミン、アルジミン、エナミン、オキサゾリジンが好ましい例として挙げられる。

【0045】ケチミンは、ポリアミンとケトンが反応して製造される化合物である。ケトンとしては、メチルα-ブチルケトン、ジイソプロビルケトン、メチルイソブロビルケトン等の他、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等が具体例として挙げらる。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペニタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,2-ブロバンジアミン、イミノビスブロビルアミン、メチルイミノビスブロビルアミン、デュポン・ジャパン社製のMPMD、メタキシリレンジアミン等の脂肪族ポリアミン、N-アミノエチルビペラジン、3-ブトキシソブロビルアミン等の主鎖にエーテル結合を有するモノアミンや、サンテクノケミカル社製のジェファーミンEDR148に代表されるポリエーテル骨格のジアミン、イソホロンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアミン等の脂環式ポリアミン、三井化学（株）製のNBDAに代表されるノルボルナン骨格のジアミン、ポリアミドの分子末端にアミノ基を有するポリアミドアミン等；2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ビペラジン、ポリブロビレングリコール(PPG)を骨格を持つサンテクノケミカル社製のジェファーミンD230、ジェファーミンD400等；メンセンジアミン等が挙げられる。

【0046】アルジミンは、ポリアミンとアルデヒドが反応して製造される化合物である。ポリアミンとしては、上述のポリアミンと同様のものが例示される。アルデヒドとしては、アセトアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒド等が挙げられる。

【0047】エナミンは、アルデヒドあるいはケトンと、第2級アミンとが反応して、製造される化合物である。アルデヒド、ケトンとしては、上述のアルデヒド、ケトンと同様のものが例示される。第2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロビルアミン、ジアリルアミン、ジイソプロビルアミン、ジイソブチルアミン、ジフェニルアミンなどが例示される。

【0048】オキサゾリジンは、アルデヒドあるいはケ

トンと、アルカノールアミンとの縮合反応により製造される化合物である。オキサソリジンは、水により加水分解し2級アミンを生成し、硬化剤として働く。アルデヒド、ケトンとしては、上述のアルデヒド、ケトンと同様のものが例示される。アルカノールアミンとしては、アミノエチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、(2-ヒドロキシエチル)アミンおよびN-2-(ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミンなどを挙げることができ、ビス-N-2-ヒドロキシエチルアミン、ビス-N-2-ヒドロキシプロピルアミンおよびN-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヒドロキシプロピルアミンなどが、価格の面から好適である。

【0049】本発明において、化合物(d)とは、上述の(c)加水分解性の潜在性硬化剤と反応しうる官能基を分子内に2個以上有する化合物(オリゴマー、プレポリマー、ポリマーを含む)からなる群より選ばれる少なくとも1つである。すなわち、化合物(d)は、水の存在により加水分解してアミンを再生した潜在性硬化剤と反応しうる官能基を有し、再生したアミンにより硬化反応を起こす化合物である。化合物(d)としては、水が存在するだけでは硬化しないか、または、硬化しにくいものと、水の存在によっても硬化するものがある。前者は、水の存在により活性化した潜在性硬化剤によりはじめて硬化する化合物である。このような化合物が有する官能基としては、エポキシ基、イソシアネート基、アクリル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。

【0050】このような官能基を分子内に2個以上有する化合物としては、エポキシ基を有する化合物としてエポキシ樹脂；イソシアネート基を有する化合物として、前述のポリイソシアネート化合物とポリヒドロキシ化合物の部分反応生成物である、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、TDI、MDI等のジイソシアネートとポリエステル、ポリエーテル等の反応により合成されるイソシアネート変性ポリマー、ポリオールやシリコーンポリオール等のポリオールをポリイソシアネートと反応させて得られる変性ポリイソシアネート；アクリル基を有する化合物としては熱硬化性アクリル樹脂；フェノール系水酸基を有する化合物としては、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂；等が挙げられる。これらの中でも、化合物(d)の有する官能基が、エポキシ基、イソシアネート基、および、アクリル基からなる群より選ばれた少なくとも1つであるのが好ましい。

【0051】本発明に化合物(d)として用いることのできる、イソシアネート基を分子内に2個以上有する化合物としては、上述した化合物(a)として用いられるイソシアネート基を有する化合物と同様のものが例示される。

【0052】本発明に化合物(d)として用いることの

できるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びその誘導体、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等のポリエーテル構造を有する、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有するポリエポキシ化合物；ウレタン変性エポキシ化合物等のグリシジルエステル型エポキシ化合物等のポリエステル構造を有するポリエポキシ化合物；主鎖が-(R-S_x)-を繰り返し単位として含み分子末端にエポキシ基を有する化合物で、前記Rが酸素原子を主鎖に含む、あるいは含まない炭素数2~8のアルキレン基、xが1~3であるポリスルフィド構造を有するポリエポキシ化合物；主鎖が-(S_i-O-S_i)-を骨格とし、ケイ素原子にメチル基やフェニル基等の有機基が結合していて、分子末端にエポキシ基を有する化合物エポキシ変性シリコーン樹脂等が挙げられる。必要により、フェノールグリシジルエーテル等の单官能のエポキシ化合物を併用してもよい。

【0053】本発明に化合物(d)として用いることのできる熱硬化性アクリル樹脂とは、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルに、官能基を持つアクリル系モノマーを共重合して得られる化合物である。官能基を持つアクリル系モノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、β-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリレート、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等が挙げられる。

【0054】本発明の第1~3の態様の組成物は、各々必須の成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の添加剤、例えば、アルキルフェノール-ホルマリン樹脂、テルペン系樹脂等の粘着付与剤；クレー、焼成クレー、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノケイ酸ソーダ、アルミノケイ酸マグネシウム、ケイソウ土、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫酸カルシウム、タルク、シリカ、活性白土、酸化亜鉛、シラスパルーン等の充填剤；酸化防止剤、紫外線防止剤、染料、滑剤、発泡剤、難燃剤等を添加できる。

【0055】本発明の第1の態様の組成物は、前述したように、少なくとも、化合物(a)と混合物(b)とを含有する硬化性樹脂組成物である。本発明の第1の態様の組成物には、上述のその他の添加剤を、必要に応じて含有することができる。本発明の第1の態様の組成物において、混合物(b)の含有量は、化合物(a)100重量部に対し、0.01~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。この範囲であれば、優

れた深部硬化性が得られ、硬化速度も十分に大きいからである。

【0056】本発明の第2の態様の組成物は、少なくとも混合物（b）、（c）加水分解性の潜在性硬化剤、および化合物（d）を含む組成物である。本発明の第2の態様の組成物には、上述のその他の添加剤を、必要に応じて含有することができる。本発明の第2の態様の組成物において、加水分解性の潜在性硬化剤の含有量は、化合物（d）に対して当量比で、（潜在性硬化剤の官能基）／（化合物（a）中の主官能基）が0.1～5であるのが好ましく、0.5～2であるのがより好ましい。この範囲であれば、硬化性に優れるからである。ここで、潜在性硬化剤の官能基とは、硬化反応に寄与する官能基をさし、たとえばケチミンであれば、イミノ基をさし、その当量数は、上述のアミン系潜在性硬化剤であれば、加水分解により生成するアミノ基の当量数に等しい。化合物（a）中の主官能基とは、例えば、ウレタンプレポリマーやポリイソシアネート中のイソシアネート基、あるいは、反応性シリル基含有有機重合体中の反応性シリル基をいう。本発明の第2の態様の組成物において、混合物（b）の含有量は、潜在性硬化剤に対し、ポリマーbの転移温度未満においてポリマーbが分子間に保持する水の量に換算して、0.05～5当量が好ましく、0.1～3当量がより好ましい。この範囲であれば、潜在性硬化剤は混合物（b）から放出される水により十分に活性化され、優れた深部硬化性が得られ、硬化速度も十分に大きくなるからである。

【0057】本発明の第3の態様の組成物は、少なくとも、化合物（a）および化合物（d）からなる群より選ばれる少なくとも1つ、混合物（b）、および、c）加水分解性の潜在性硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物である。本発明の第3の態様の組成物には、上述のその他の添加剤を、必要に応じて含有することができる。本発明の第3の態様の組成物において、化合物（a）と化合物（d）の合計量に対して化合物（b）の配合割合は特に限定はないが、硬化速度の向上効果が得られ、かつ硬化物強度が低下しないという理由から、重量比で100／0.01～100／20が好ましく、100／0.1～100／10がより好ましい。本発明の第3の態様の組成物において、潜在性硬化剤の配合量は、化合物（a）と化合物（d）に対して当量比で、（潜在性硬化剤の官能基）／（化合物（a）および化合物（d）中の主官能基）が0.1～5であるのが好ましく、0.5～2であるのがより好ましい。この範囲であれば、硬化性に優れるからである。ここで、化合物（d）中の主官能基とは、例えば、エポキシ樹脂中のエポキシ基、ウレタンプレポリマーやポリイソシアネート中のイソシアネート基、あるいは、アクリル樹脂中のアクリル基をいう。本発明の第3の態様の組成物において、混合物（b）の含有量は、潜在性硬化剤に対し、ポリマーbの転移温度

未満においてポリマーbが分子間に保持する水の量に換算して、0.05～5当量が好ましく、0.1～3当量がより好ましい。この範囲であれば、潜在性硬化剤は混合物（b）から放出される水により十分に活性化され、優れた深部硬化性が得られ、硬化速度も十分に大きくなるからである。

【0058】本発明の第1～3の態様の組成物の製造方法としては、上記それぞれの必須の成分と、必要に応じてその他の添加剤を、混合物（b）中のポリマーbが親水性から疎水性へと変化する温度よりも低い温度で、通常の混合装置（権型攪拌翼等）で混合することによって得る方法が例示される。本発明の組成物は、成分全てを一体として混合して製造される一液型の硬化性樹脂組成物とすることができるが、混合物（b）や潜在性硬化剤（c）を別体とし、使用時に混合して用いる二液型の硬化性樹脂組成物としてもよい。

【0059】本発明の組成物は、本発明の組成物を例えば上述のようにして製造し塗布した後、または塗布する直前に、短時間、例えば1秒～20分、混合物（b）中のポリマーbが親水性から疎水性へと変化する温度（転移温度）よりも高い温度で熱を組成物にかけることにより、単に塗布し放置した場合よりも速く硬化する。このように、ポリマーbの転移温度以上に加熱する工程を少なくとも1回有する硬化方法の具体例としては、組成物を塗布後、ポリマーbの転移温度以上に保たれたオーブンに所定の時間保持する、組成物を塗布する前に塗布面を加熱しておく、あるいは、組成物の塗布時に、組成物を噴出して塗布するホース出口において熱をかけて組成物を塗布する、あるいは、組成物塗布後、ドライヤー等で加熱乾燥する等の方法が例示される。

【0060】本発明の第1の態様の組成物は、上記構成を採ることにより、熱的刺激を与えられることで、組成物中に分散する混合物（b）から水が放出され、化合物（a）の硬化が、組成物深部においても、良好に進む。また、硬化速度も十分に速いものとなる。さらに常温での貯蔵安定性が良好である。本発明の第2の態様の組成物は、上記構成を採ることにより、熱的刺激を与えられることで、組成物中に分散する混合物（b）から水が放出され、この水により、加水分解性の潜在性硬化剤が活性化され、活性化された潜在性硬化剤により化合物（d）の硬化が、組成物深部においても、良好に進む。

また、硬化速度も十分に速いものとなる。さらに常温での貯蔵安定性が良好である。本発明の第3の態様の組成物は、上記構成を採ることにより、熱的刺激を与えられることで、組成物中に分散する混合物（b）から水が放出され、この水により、化合物（a）が深部においても優れた硬化性を示し、また、加水分解性の潜在性硬化剤が活性化され、活性化された潜在性硬化剤により化合物（d）の硬化が、組成物深部においても、良好に進む。また、硬化速度も十分に速いものとなる。さらに常温で

の貯蔵安定性が良好である。このように、本発明の第1～3の組成物は、優れた深部硬化性を有し、硬化速度も速いので、たとえば、冬季のように乾燥した環境においても、優れた深部硬化性と硬化速度を示す。従って、本発明の組成物は、各種接着剤、塗料、シーラント、ダイレクトグレーディング材、コーティング材等に好適に用いることができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0062】(実施例1～2、比較例1～2)まず、ポリアクリルアミド誘導体で無機充填剤(炭酸カルシウム)を表面処理した。MEKに、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(表中、p-NIPAMと記す。転移温度31°C)を溶解して溶液を調整し、これに炭酸カルシウムを浸漬し、ついで、炭酸カルシウムを取り出し放置してMEKを蒸発させた。ついで、水を噴霧し、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)に吸水させた。炭酸カルシウムに保持されるポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)と水の重量は、第1表に示すとおりである。この表面処理された処理炭酸カルシウムを用いて、

第1表に示す組成で室温で化合物を混合し、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物について、硬化性、深部硬化性、貯蔵安定性を評価した。

【0063】1) タックフリータイム(TFT)(硬化性の評価)

20°C湿度55%条件下において、ポリエチレンフィルムが組成物の表面に付着しなくなる時間。単位は[h]である。

2) 深部硬化性

10 組成物を塗布厚5mmとなるよう塗布し、実施例1-1、実施例2-2、比較例1、2では、そのまま室温にて10分間放置し、実施例1-2、実施例2-2では、50°Cに保温されたオープンに10分間いたる後、オープンより取りだし、それぞれ、針で刺して深部まで硬化していれば○、していなければ×とした。

3) 粘度上昇(貯蔵安定性の評価)

組成物調整後、密閉容器に組成物を入れ、室温で1ヶ月経過した組成物の粘度を、調整直後の粘度で割った値。結果を第1表に示す。

20 【0064】

【表1】

第1表

| | 比較例1 | 実施例1 | | 実施例2 | 比較例2 |
|---|-------|---------------|------|-----------------|----------|
| | | 100 | 38 | 100 | 100 |
| ビスA型エポキシ樹脂 | 100 | | | | |
| NBDA-MIPK | 38 | 38 | | 38 | 38 |
| 炭カル | 100 | | | | |
| 処理炭カル(炭カル) (p-NIPAM) (H ₂ O) | | 100 2 1 | | 100 5 2.5 | 100 5 |
| 合計 | 238.0 | 241.0 | | 245.5 | 243.0 |
| 配合物の物性 | | | | | |
| | 比較例1 | 実施例 | | 実施例 | 比較例2 |
| | | 1-1 | 1-2 | 2-1 | 2-2 |
| TFT(h) | 5 | 4 | 3.5 | 4.5 | 3.5 |
| 深部硬化性(5mm) | × | × | ○ | × | ○ |
| 粘度上昇倍率 | 1.5 | 1.6 | — | 1.6 | — |
| 備考 | | | 熱処理* | | 熱処理* |

*熱処理条件: 50℃ 10分

表中、化合物の単位は [phr] である

【0065】熱処理した実施例1-2、実施例2-2では、熱処理していない実施例1-12、実施例2-1、比較例1、2に比較して、タックフリータイムが短く、深部まで組成物が硬化していた。

【0066】(実施例3~4、比較例3~4)実施例1~2に用いた処理炭酸カルシウムと同様にして、炭酸カルシウムをポリ(N-メチル-N-エチルアクリルアミド) (表中、p-MEAMと記す。転移温度56~740°C)で表面処理した。炭酸カルシウムに保持されるポリ(N-メチル-N-エチルアクリルアミド)と水との重

量は、第2表に示すとおりである。この表面処理された処理炭酸カルシウムを用いて、第2表に示す組成で化合物を混合し、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物について、実施例1~2と同様の方法により、硬化性、深部硬化性、貯蔵安定性を評価した。ただし、実施例3~4における熱処理温度を80℃とした。結果を第2表に示す。

【0067】
【表2】

第2表

| | 比較例3 | 実施例3 | | 実施例4 | | 比較例4 |
|--|-------|---------------|------|-----------------|------|----------|
| ビスA型エポキシ樹脂 | 100 | 100 | | 100 | | 100 |
| NBDA-MIPK | 38 | 38 | | 38 | | 38 |
| 炭カル | 100 | | | | | |
| 処理炭カル(炭カル) (p-MEAM) (H ₂ O) | | 100 2 1 | | 100 5 2.5 | | 100 5 |
| 合計 | 238.0 | 241.0 | | 245.5 | | 243.0 |
| 配合物の特性 | | | | | | |
| | 比較例3 | 実施例 | 実施例 | 実施例 | 比較例4 | |
| | | 3-1 | 3-2 | 4-1 | 4-2 | |
| TFT(h) | 5 | 5 | 3.5 | 5 | 3.5 | 5 |
| 深部硬化性(5mm) | × | × | ○ | × | ○ | × |
| 粘度上昇倍率 | 1.5 | 1.5 | — | 1.4 | — | 1.5 |
| 備考 | | | 熱処理* | | 熱処理* | |

*熱処理条件: 80°C 10分

表中、化合物の単位は [phr] である

【0068】熱処理した実施例3-2、実施例4-2では、熱処理していない実施例3-1、実施例4-1、比較例3、4に比較して、タックフリータイムが短く、深部まで組成物が硬化していた。

【0069】ビスA型エポキシ樹脂: ビスフェノールA型エポキシ樹脂(EP-4100、旭電化工業社製)

NBDA-MIPK: 下記式で表されるケチミン

【化6】



炭酸カルシウム: シーレット200(丸尾カルシウム社製)

p-NIPAM: ポリ(N-イソプロピルアクリラミ

ド)分子内の繰り返し単位であるアクリルアミド誘導体の化学構造式は上記式(3)で与えられる。式中、R'は水素、R''はイソプロピル基である。

p-MEAM: ポリ(N-メチル-N-エチルアクリラミド)、分子内の繰り返し単位であるアクリルアミド誘導体の化学構造式は上記式(3)で与えられ、式中、R'はメチル基、R''はエチル基である。

【0070】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、短時間の熱的処理することにより、優れた深部硬化性を示し、硬化速度も十分に速い。熱的処理をしなければ、貯蔵安定性は良好に保たれる。このような本発明の硬化性樹脂組成物は、各種接着剤、塗料、シーラント、ダイレクトグレージング材、コーティング材等に好適に用いることができる。

フロントページの続き

| | | | |
|-------------|------|---------|----------|
| (51)Int.Cl. | 識別記号 | F I | マークド(参考) |
| C 0 9 D | 5/00 | C 0 8 J | 3/03 |
| 201/00 | | | |

F ターム(参考) 4F070 AA26 AA32 AA36 AA53 AB07
AB11 AB12 AB21 AB23 AE01
AE28
4J002 AA001 AC141 CF111 CH051
CK021 CP031 CP181 DE026
ER007 FB266 FD146 FD147
GH01 GJ01 HA07
4J031 AA20 AA46 AA47 AA56 AA59
AB01 AC08 AC13 AE08 AF12
AF13
4J034 CE01 DF01 HA01 HA06 HA07
HC01 HC02 HC03 HC12 HC52
HC61 HC63 HC64 HC66 HC67
HC71 JA41 JA42 LA08 LA33
MA21 Q812
4J038 EA011 GA01 GA07 GA11
GA15 HA156 JB03 JB18
JB38 KA03 NA26